

E P • U S

P C T

## 国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)  
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 P-37138	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 5 0 3 0	国際出願日 (日.月.年) 13.06.01	優先日 (日.月.年) 14.06.00
出願人 (氏名又は名称) 富士写真フイルム株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01D61/18, B01D63/08, B01D63/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01D61/00-71/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 01-127003 A (富士写真フイルム株式会社) 19. 5月. 1989 (19. 05. 89) 第3頁左上欄第10行~第4頁左下欄第9行 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 11-047561 A (富士写真フイルム株式会社) 23. 2月. 1999 (23. 02. 99) 特許請求の範囲、[0016]、[0018]、[0022] (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 08. 01

国際調査報告の発送日

04.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 敬子

4D

3030

電話番号 03-3581-1101 内線 3419



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05030

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01D61/18, B01D63/08, B01D63/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01D61/00-71/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 01-127003 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 May, 1989 (19.05.89), page 3, upper left column, line 10 to page 4, lower left column, line 9 (Family: none)	1-11
A	JP 11-047561 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 February, 1999 (23.02.99), Claims; Par. Nos. [0016], [0018], [0022] (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing  
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 August, 2001 (27.08.01)Date of mailing of the international search report  
04 September, 2001 (04.09.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001 年 12 月 20 日 (20.12.2001)

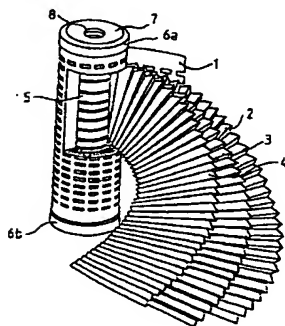
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/96001 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B01D 61/18, 63/08, 63/14 (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.);  
〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク  
森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05030
- (22) 国際出願日: 2001 年 6 月 13 日 (13.06.2001) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-178442 2000 年 6 月 14 日 (14.06.2000) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写  
真フィルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県南足柄市中沼210番地  
Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大谷純生  
(OHTANI, Sumio) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県南  
足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内  
Kanagawa (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FILTER CARTRIDGE FOR MICROFILTRATION AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: 精密ろ過フィルターカートリッジ及びその製造方法



(57) Abstract: A filter cartridge for microfiltration having a microporous filtration membrane, a membrane support, a core, a peripheral cover and an endplate which are all made of a polysulfone type polymer, characterized in that a member formed through melting by heat in the above component is subjected to an annealing treatment; and a method for manufacturing the filter cartridge. The filter cartridge is excellent in chemical resistance and filtration stability and generates no toxic gases when being burned in waste treatment, and further, when used in high temperature filtration of isopropanol and the like in a semiconductor production process and the like, is free from the occurrence of cracking in its components.

WO 01/96001 A1



---

(57) 要約:

耐薬品性、ろ過安定性に優れ、焼却廃棄処理に際して有毒ガスを発生しない精密ろ過フィルターカートリッジ及びその製造方法である。微孔性ろ過膜、膜サポート、コアー、外周カバー及びエンドプレートにより構成され、上記構成要素のすべてがポリスルホン系ポリマーでできており、上記構成要素中の熱溶融成形部材がアニール処理されていることを特徴とする。半導体製造工程などでイソプロパノール等の高温ろ過に使用しても、構成要素にクラックが発生するようなことはなく、その完全性が好適に維持される。



## 明 細 書

### 精密ろ過フィルターカートリッジ及びその製造方法

#### 技術分野

本発明は、微孔性ろ過膜を使用したフィルターカートリッジ及びその製造方法に関する。更に詳しくは、耐薬品性、ろ過安定性に優れ、焼却廃棄処理に際して有毒ガスを発生しないフィルターカートリッジ及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

近年、半導体の製造においては、有機溶剤、酸、アルカリ及び酸化剤といった薬液に対する耐性が強く溶出物の少ないろ過用フィルターが求められるようになってきている。現在このような薬液のろ過には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を素材とする微孔性精密ろ過膜を使用し、その他のフィルターカートリッジ構成部材には弗素系ポリマーを用いたフィルターカートリッジ、即ち所謂オール弗素フィルターカートリッジが使用されている。しかるに、このオール弗素フィルターカートリッジにおいては、PTFE製ろ過膜が疎水性が極めて強く、ろ過の始めにイソプロパノールなどのアルコールで湿潤しておいても、僅かの気泡の混入でエアロックを起こしてろ過不能となり、ろ過安定性に欠けるという問題がある。また、使用済みフィルターカートリッジを焼却廃棄処理するに当たって有毒ガスを発生するという問題点もある。

上記の従来のオール弗素フィルターカートリッジにおける問題点は、フィルターカートリッジを構成する微孔性ろ過膜、膜サポート、コア、外周カバー及びエンドプレートの各構成要素の全てをポリスルホン系ポリマーで作ることにより解決することができた。ポリスルホン系ポリマーでできている微孔性ろ過膜は、親水性であって、僅かの気泡の混入

でエアーロックを起こすようなことはなく、ろ過安定性に優れている。また、上記構成要素の全てがポリスルホン系ポリマーでできているフィルターカートリッジは、焼却廃棄処理しても有毒ガスを発生するようなことはない。勿論、ポリスルホン系ポリマーは、耐薬品性に優れた素材であって、上記構成要素の全てがポリスルホン系ポリマーでできているフィルターカートリッジは、耐薬品性に優れたものである。

しかし、上記構成要素の全てがポリスルホン系ポリマーでできているフィルターカートリッジにおいては、まだ次のような問題がある。即ち、半導体の製造に使用するフィルターカートリッジにおいては、半導体製造工程で頻繁に用いられるイソプロパノール、塩酸過水と略称される塩酸と過酸化水素水との混合物、或いはアンモニア過水と略称されるアンモニアと過酸化水素との混合液などの薬液の60℃から80℃の高温ろ過に対して耐性を有することが求められる。しかし、このポリスルホン系ポリマーでできているフィルターカートリッジは、イソプロパノールの高温ろ過に使用した際、射出成形等の熱溶融成形で作製されたエンドプレートなどに微小なクラックを生じて、フィルターの完全性が損なわれるという問題がある。

本発明の目的は、上記従来状況に鑑み、優れたろ過安定性を有し、焼却廃棄処理に際して有毒ガスを発生しないことは勿論のこと、イソプロパノールの高温ろ過に使用しても構成要素にクラックを生じて完全性が損なわれることのないような優れた耐薬品性を有する精密ろ過フィルターカートリッジと、その製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意検討の結果以下の構成を採ることにより本発明を成すに至った。

即ち、本発明は以下の通りである。

(1) 微孔性ろ過膜、膜サポート、コアー、外周カバー及びエンドプレートにより構成されており、上記構成要素の全てがポリスルホン系ポリマーでできている精密ろ過フィルターカートリッジにおいて、上記構成要素中の熱溶融成形部材がアニール処理されていることを特徴とする精密ろ過フィルターカートリッジ。

(2) アニール処理されている熱溶融成形部材がエンドプレートであることを特徴とする前記(1)記載の精密ろ過フィルターカートリッジ。

(3) 構成要素の微孔性ろ過膜、膜サポート、コアー、外周カバー及びエンドプレートの全てがポリエーテルスルホンでできていることを特徴とする前記(1)又は(2)記載の精密ろ過フィルターカートリッジ。

(4) 前記外周カバー及びコアーの窓の軸方向寸法が1mm以上かつ3mm以下であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の精密ろ過フィルターカートリッジ。

(5) 1次側及び／又は2次側膜サポートが微細な凹部及び／又は凸部を多数形成した微孔性膜であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の精密ろ過フィルターカートリッジ。

(6) 微孔性ろ過膜の水バブルポイントが0.3MPa以上で且つ膜サポートの水バブルポイントが0.15MPa以下であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の精密ろ過フィルターカートリッジ。

(7) 微孔性ろ過膜、膜サポート、コアー、外周カバー及びエンドプレートにより構成されており、上記構成要素の全てがポリスルホン系ポリマーでできている精密ろ過フィルターカートリッジの製造に際して、上記構成要素中の熱溶融成形部材をアニール処理することを特徴とする精密ろ過フィルターカートリッジの製造方法。

(8) アニール処理する熱溶融成形部材がエンドプレートであることを特徴とする前記(7)記載の精密ろ過フィルターカートリッジの製造方法。

(9) 構成要素の微孔性ろ過膜、膜サポート、コアー、外周カバー及びエンドプレートの全てがポリエーテルスルホンでできていることを特徴とする前記(7)又は(8)記載の精密ろ過フィルターカートリッジの製造方法。

(10) 前記カートリッジに組立て後 50℃以上 100℃以下の熱超純水で通水洗浄した後クリーンオープンで乾燥することを特徴とする前記(7)～(9)のいずれかに記載の精密ろ過フィルターカートリッジの製造方法。

(11) 前記(1)～(6)のいずれかに記載の精密ろ過フィルターカートリッジを用い、アルコールで予備濡らし処理すること無しに薬液ろ過を開始することを特徴とする半導体集積回路用ウェハー洗浄液のろ過方法。

#### 図面の簡単な説明

第1図は一般的ブリーツ型フィルターカートリッジの構造を示す展開図である。

第2図は実施例2で用いた循環ろ過試験装置のフロー図である。

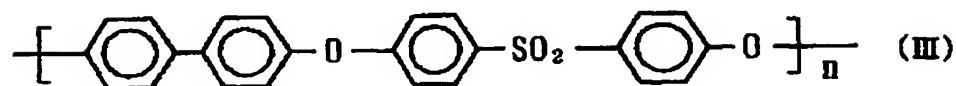
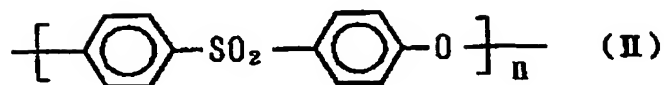
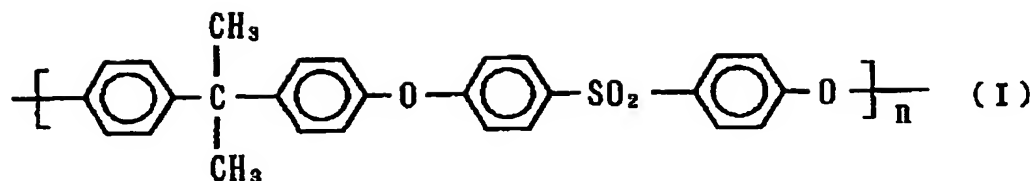
#### 発明を実施するための最良の形態

一般に、フィルターカートリッジには、微孔性ろ過膜と、該ろ過膜を保護する膜サポートをブリーツ状に折り束ねた構造のブリーツ型カートリッジと、複数個の平板型ろ過ユニットを積層してなる平板積層型カートリッジとが知られている。ブリーツ型カートリッジの構造については、その例が、例えば特開平4-235722号や同10-66842号などの各公報に開示されている。また、平板積層型カートリッジの構造については、その例が、例えば特開昭63-80815号、同56-129016号及び同58-98111号などの各公報に開示されている。本発明では、上記いずれのタイプのフィルターカートリッジも採

用し得る。また、本発明のフィルターカートリッジの製造は、熱溶融成形部材のアニール処理を行うこと以外は、従来のフィルターカートリッジの製造方法に準じて行うことができる。

以下に、ブリーツ型カートリッジを例にとってその構造を更に詳しく第1図により説明する。第1図は、一般的なブリーツ型精密ろ過フィルターカートリッジの全体構造を示す展開図である。このフィルターカートリッジにおいては、一般に、微孔性ろ過膜3が2枚の膜サポート2、4によってサンドイッチされた状態でひだ折りされ、集液口を多数有するコアー5の周りに巻き付けられている。その外側には、液供給口を多数有する外周カバー1があり、微孔性ろ過膜3を保護している。上記各要素で構成された円筒の両端は、エンドプレート6a、6bにより、微孔性ろ過膜3がシールされている。エンドプレート6aは、ガスケット7を介してフィルターハウジング（図示なし）のシール部と接する。一つのエンドプレート部にOリングが設けられ、Oリングを介してフィルターハウジングと接するタイプのものもある。ガスケット或いはOリングは、廃却の際容易に脱着できる。ろ過された液体はコアー5の集液口から集められ、コアー5の中空部を経て円筒の端部に設けられた液体出口8から排出される。液体出口が円筒の両端に設けられたタイプのものと、液体出口が片端のみに設けられ片端は塞がれているタイプのものがある。

本発明では、微孔性ろ過膜3として、芳香族ポリアリルエーテルスルホンなどのポリスルホン系ポリマーを素材として作られた親水性の微孔性精密ろ過膜が使用される。ポリスルホン系ポリマーの中でも、ポリエーテルスルホンが耐薬品性の幅が一層広いために好ましく用いられる。このポリエーテルスルホンの代表的な例として、下記一般式(I)、(II)及び(III)で表されるポリマーが挙げられる。



上記の一般式 (I) で表されるポリマーには、ユーデルポリスルホンの商品名でアモコ社から発売されているものがある。一般式 (II) で表されるポリマーには、スミカエクスル P E S の商品名で住友化学より発売されているものがある。また、ポリスルホン系ポリマーを素材とする親水性の微孔性精密ろ過膜の製造方法は、特開昭 56-154051 号、特開昭 56-86941 号、特開昭 56-12640 号、特開昭 62-27006 号、特開昭 62-258707 号、特開昭 63-141610 号などの各公報に記載されている。

上記微孔性ろ過膜の孔径は、通常 0.02 μm から 5 μm であるが、半導体製造用途では 0.02 μm から 0.45 μm のものが好ましく使用され、特に高集積 I C 製造においては表示孔径 0.02 μm から 0.

2  $\mu\text{m}$  のものが好ましい。このような膜の特性は、ASTM F316の方法で測定した水バブルポイント値で表すと0.3 MPa以上となり、エタノールバブルポイントでは0.1から1 MPaと表せる。特に好ましくはエタノールバブルポイントで0.3から0.7 MPaである。また、膜は、みかけの体積に対する孔の割合が多い方がろ過抵抗が少なくて好ましい。一方、あまり孔が多いと膜強度が低下して壊れ易くなる。従って、好ましいろ過膜の空隙率は40%から90%である。特に好ましいのは57%から85%である。また、膜厚さは、通常30  $\mu\text{m}$  から220  $\mu\text{m}$  である。厚すぎるとカートリッジに組込める膜面積が減少し、一方薄い膜強度が低下するため、好ましい膜厚さは60  $\mu\text{m}$  から160  $\mu\text{m}$  であり、更に好ましい膜厚さは90  $\mu\text{m}$  から140  $\mu\text{m}$  である。

上記微孔性ろ過膜3は膜サポート2、4の間に挟んで、通常公知の方法でブリーツ加工される。この膜サポート2、4も、上記微孔性ろ過膜3と同様に、ポリスルホン系ポリマーを素材として作られたものが使用される。膜サポートの素材として、ポリスルホン系ポリマーの中でもポリエーテルスルホンが好ましく用いられる。ブリーツ加工に際し、使用する微孔性ろ過膜は、少なくとも一枚、場合によっては複数枚の微孔性ろ過膜を使用することもできる。膜サポートは、片側に少なくとも一枚、場合によっては複数枚の膜サポートを使用することもできる。膜サポートの役割は、ろ過圧変動に対してろ過膜を補強する役割と同時に、ひだの奥に液を導入する役割も担っている。従って、適度な通液性と、ろ過膜を十分に保護可能な物理強度を有している必要がある。本発明では、このような機能を有するものであれば、種々の形態の膜サポートを使用し得て、以下のような形態の膜サポートを使用することができる。

即ち、本発明では、まず、膜サポートとしてポリスルホン系ポリマーを素材とする不織布や織布を使用することができる。この不織布や織布は、その厚さが、スクリーマイクロメーターで測定した時50  $\mu\text{m}$  か

ら  $600\mu\text{m}$  であることが好ましく、更に好ましくは  $80\mu\text{m}$  から  $350\mu\text{m}$  であり、その目付けが、 $15\text{g}/\text{m}^2$  から  $100\text{g}/\text{m}^2$  であることが好ましく、更に好ましくは  $20\text{g}/\text{m}^2$  から  $50\text{g}/\text{m}^2$  である。薄すぎると強度が不足し、厚すぎるとカートリッジに収容可能な過膜の必要面積を確保できなくなる。

また、本発明では、膜サポートとして使用するポリスルホン系ポリマーを素材とする微孔性膜の製造方法は、基本的には、上記微孔性精密ろ過膜の製造方法と同じである。膜サポートに用いる微孔性膜の水バブルポイントは  $0.15\text{MPa}$  以下であり、好ましくは  $0.02\sim 0.15\text{MPa}$  であり、 $0.04$  から  $0.15\text{MPa}$  であればなお好ましい。膜サポート面に対して垂直方向の水透過性は、 $0.1\text{MPa}$  の差圧をかけた時の水流量が  $1$  分間当り  $150\text{ml}/\text{cm}^2$  以上が好ましく、 $200\text{ml}/\text{cm}^2$  以上であればなお好ましい。膜サポートのミューレン破裂強度は  $80\text{kPa}$  以上あることが好ましく、 $120\text{kPa}$  以上あればなお好ましい。

上記微孔性膜は、微細な溝及び／又は凸部を多数形成して膜サポートとして使用されることが好ましい。微孔性膜に溝及び／又は凸部を付与する方法は特に限定されない。例えば、表面に多数の突起を形成した金属ロールと表面が平らなバックアップロールとの間に微孔性膜を挟んで連続圧着処理するエンボスカレンダー加工を行うことにより、微孔性膜に所望の溝及び／又は凸部を好適に付与することができる。硬いバックアップロールを使用すると、微孔性膜には溝だけが形成される。柔らかいバックアップロールを使用すると、溝の反対面に突起が同時に形成される。一般に、溝の部分は孔が潰されて水透過性が消失するので、溝形成面積は膜サポートとする微孔性膜全体の半分以下にすることが好ましい。

上記微孔性膜に付与する溝及び／又は凸部は、微孔性膜の片面だけに



付与してもよいし、両面に付与してもよい。微孔性膜に付与する凹凸の深さは $5\mu\text{m}$ から $0.25\text{mm}$ が使用可能であり、好ましくは $20\mu\text{m}$ から $0.15\text{mm}$ であり、特に好ましくは $50\mu\text{m}$ から $0.1\text{mm}$ である。微孔性膜に付与する溝及び山（以下省略して「溝」という）の幅は $5\mu\text{m}$ から $1\text{mm}$ が使用可能であり、好ましくは $20\mu\text{m}$ から $0.4\text{mm}$ であり、特に好ましくは $50\mu\text{m}$ から $0.2\text{mm}$ である。形成する溝の幅や深さはどこも一定である必要はない。溝を形成する場合は互いに独立した円形や多角形の形状は好ましくない。溝が連通して液が面方向に流動できる構造が好ましい。互いに交差する多数の縦方向と横方向の溝から構成されておればなお好ましい。溝と溝との間隔は広い所でも $4\text{mm}$ 以下であることが好ましく、 $0.15\text{mm}$ 以上 $2\text{mm}$ 以下であればなお好ましい。また、この微孔性膜の厚さは、 $60\mu\text{m}$ から $300\mu\text{m}$ が好ましく、 $100\mu\text{m}$ から $220\mu\text{m}$ が特に好ましい。薄すぎるとろ過膜を補強する機能が劣り、厚すぎるとカートリッジに組込める膜面積が少なくなって不都合である。

また、本発明では、膜サポートとしてポリスルホン系ポリマーを素材とするフィルムに穴をあけ、且つ例えばエンボスカレンダー加工によって該フィルム表裏に凹凸を付与したものを使用することもできる。フィルムに穴をあける方法は特に限定されない。例えば、打ち抜きパンチによる方法、鋭利な針を突き刺す方法、レーザーで焼ききる方法、ウォータージェットで打ち抜く方法などがある。穴の大きさは、直径或いは一辺が $10\mu\text{m}$ から $5\text{mm}$ までの円、楕円或いは長方形に相当する大きさが使用可能である。好ましい穴の大きさは $30\mu\text{m}$ から $1.5\text{mm}$ であり、特に好ましくは $60\mu\text{m}$ から $0.5\text{mm}$ である。フィルム面積中の穴面積の割合は $10$ から $90\%$ の範囲で使用可能である。穴面積割合が少なすぎるとろ過抵抗が大きくなりすぎ、一方穴面積割合が大きくなりすぎると機械強度が低下して微孔性ろ過膜を補強できなくなる。大きな

穴をあける場合は大きな穴面積割合が必要で、小さな穴をあける場合は比較的小さな穴面積割合でよい。

上記フィルムに付与する凹凸の深さ或いは高さは $5\mu\text{m}$ から $1\text{mm}$ が使用可能である。好ましくは $20\mu\text{m}$ から $0.4\text{mm}$ であり、特に好ましくは $50\mu\text{m}$ から $0.2\text{mm}$ である。形成する凹凸の高さや深さはどこも一定である必要はない。フィルムに形成する凹部は互いに独立した円形、多角形やその他の形状は好ましくない。凹部が互いに連通して、形成された溝を液が面方向に流動できる構造が必要である。互いに交差する多数の縦方向と横方向の溝から構成されておればなお好ましい。溝の幅は $5\mu\text{m}$ から $1000\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $20\mu\text{m}$ から $400\mu\text{m}$ の範囲であればなお好ましく、特に $50\mu\text{m}$ から $200\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。溝と溝との間隔は広い所でも $4\text{mm}$ 以下であることが好ましく、 $0.15\text{mm}$ 以上 $2\text{mm}$ 以下であればなお好ましい。あけた穴の全てに溝がつながっていることが理想的である。溝の形成に伴って溝の反対面に形成される凸部のパターンは本来、互いにつながって連続していても、互いに孤立して存在していてもどちらでもよい。しかし、エンボス加工を行った場合は、凸部と凹部とは表と裏の関係になる。従って、一つの面から見たときに孤立した凸部は、反対面から見た時には非連続で孤立した凹部を形成することになり、付与する凹凸のパターンとして好ましくない。膜サポートに使用するフィルムの厚さは、 $25\mu\text{m}$ から $125\mu\text{m}$ が好ましく、 $50\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ が特に好ましい。薄すぎるとろ過膜を補強する機能が劣り、厚すぎるとブリーツ加工が難しくなる。

さらにまた、本発明では、膜サポートとしてポリスルホン系ポリマーを素材とするネットを使用することもできる。このネットは、ポリスルホン系ポリマーを直径 $50\mu\text{m}$ から $300\mu\text{m}$ のモノフィラメントに紡糸し、これを編むことによって作製することができる。ネットに使用

するモノフィラメントは不織布用糸に比べて太くて強いので、比較的容易に紡糸できる。糸径は細い方が出来あがりのネットが薄くなり、ブリーツ加工し易い。一方、糸径が細いと紡糸が難しくなり、また出来あがったネットの強度も低下する。従って、好ましいフィラメントの直径は  $100\mu\text{m}$  から  $200\mu\text{m}$  である。

上記のようにブリーツ加工された、微孔性ろ過膜と膜サポートからなるろ材は、両端部をそろえるためにカッターナイフ等で両端部の不揃いを切り落とし、一般に円筒状に丸めてその合わせ目のひだをヒートシール或いは接着剤を用いて液密にシールする。この接着シールは、微孔性ろ過膜 3 と膜サポート 2、4 の計 6 層を合わせて行うこともできるし、膜サポート 2、4 を除外してろ過膜同士が直接重なるように接着シールすることもできる。ひだの合わせ目に熱可塑性シートを挟んでヒートシールしてもよい。ここで使用する接着剤や熱可塑性シートにも耐熱性や耐薬品性が求められる。従ってポリスルホン系ポリマー材料の使用が好ましく、特にポリエーテルスルホンの使用が好ましい。接着剤を使用する場合、ポリスルホン系ポリマー接着剤は溶剤に溶解した状態で使用する。例えばポリエーテルスルホン 10 部を塩化メチレン 30 部、ジエチレングリコール 20 部の混合溶液に溶解し、ジエチレングリコール 140 部を徐々に添加混合する。溶剤は接着後加熱揮発させてフィルターカートリッジ中に残さないようにする。

上記のようにしてできた円筒状ろ材の内側にコアー 5 を挿入し、外周カバー 1 をかぶせ、所謂ブリーツ体を作製する。外周カバー 1 及びコアー 5 は多数のスリット状窓が設けられ、容易に液が透過すると同時に、ろ過の方向あるいはその逆方向からの圧力に対してブリーツひだを保護する。このスリット状の窓の円筒軸方向寸法を  $1\text{mm}$  以上、 $3\text{mm}$  以下、好ましくは  $1.5\text{mm}$  以上  $2\text{mm}$  以下にすることにより、ろ過圧力変動に対する外周カバーの保護機能が大幅に向上することができた。窓の円周

方向寸法は特に制限はないが、10mm から 50mm の範囲が適当である。とくに微細な溝及び／又は凸部を多数形成したものを使用时は、フィルターカートリッジの耐圧性が飛躍的に改善される。コアに設けられる窓の円筒軸方向寸法が小さすぎると、液の透過性が損なわれる。外周カバー及びコアのそれぞれの窓と窓との隙間は、円周方向も軸方向も 2 mm 以上 20 mm 以下にすると、強度と液透過性の両方が満足できるので好ましい。3 mm 以上 15 mm 以下にするとさらに好ましい。

このブリーツ体の両端部をエンドプレート 6 で液密に接着シールするエンドシール工程は、熱溶融による方法、或いは溶剤接着による方法などで行うことができる。熱溶融法では、エンドプレートのシール面のみを熱板に接触させたり或いは赤外線ヒーターを照射して表面だけを加熱溶解し、ブリーツ体の片端面をエンドプレートの溶解面に押し付けて熱溶着により接着シールする。溶剤接着法の場合は、溶剤の選定が重要である。通常はろ過膜を溶解しない或いはろ過膜に対する溶解性が低く、且つエンドプレートに対しては溶解性のある溶剤を選ぶ。溶剤は単独化学種であっても、混合溶剤であってもよい。2 種以上の溶剤を混合する時は、少なくとも沸点の高い方の溶剤はろ過膜に対して溶解性を有しないものを選択する。溶剤接着剤にポリマーを 1 % から 7 % 程度溶解させておくとなおよい。溶解するポリマーは、一般にエンドプレートと同材質或いは少なくともエンドプレートと接着し易い材料から選ばれる。

本発明では、上記コア 5、外周カバー 1 及びエンドプレート 6 も、上記微孔性ろ過膜 3 及び膜サポート 2、4 と同様、ポリスルホン系ポリマーを素材として作られたものが使用される。上記各構成要素の素材として、ポリスルホン系ポリマーの中でもポリエーテルスルホンが好ましく用いられる。全ての構成要素の素材をポリエーテルスルホンで統一することは、耐薬品性の幅が広くなり、且つ接着シール性の点で特に好ま

しい。

エンドプレート 6 は好ましくは射出成形したものが使用される。場合により押出し成形した厚板から円盤状に打ち抜いたり削り出したものも使用される。このようにして作られたエンドプレートは、射出成形や押出し成形などの熱溶融成形時の残留歪のために、有機溶剤との接触でクラックを生じ易い。そして、上記エンドシール工程において、溶剤接着剤を用いて溶着シールを行うときにクラックを生じることがあり、時には熱溶融シールを行っても小さなクラックを生じることがある。さらには、これがより大きな問題であるが、60℃から80℃の高温のイソプロパノールのろ過を行うときに、エンドプレートにクラックが生じ、このクラックから液漏れが生じることがあり、フィルターカートリッジの完全性が損なわれることがある。これらのエンドプレートにおけるクラックの発生は、予めエンドプレートをアニール処理し、その熱溶融成形時の残留歪を除去することにより防止することができる。従って、本発明の実施においては、通常、上記エンドシール工程におけるエンドプレートを用いての接着シール前に、エンドプレートをアニール処理し、その熱残留歪を除去する。しかし、エンドプレートの熱残留歪が比較的少なく、且つ熱溶融シールを採用するような場合は、接着シール前にはアニール処理を行わず、フィルターカートリッジの組立てが全て終了した後に、アニール処理を行ってもよい。アニール処理を全く行わないと、高温のイソプロパノールろ過を行うときにエンドプレートにクラックを生じ、このクラックから液漏れが生じ、フィルターカートリッジの完全性が損なわれることがある。

なお、本発明において、微孔性ろ過膜、膜サポート、コア、及び外周カバーもアニール処理することが好ましい。その場合のアニール処理は上記エンドプレートの場合と同様に、接着シール前に行ってもよいし、組み立てが完了した後に行ってもよい。

また、ポリエーテルスルホンは吸湿性が強く、成型部材は容易に吸湿し、熱溶着のために過熱溶融するとポリマー内部の水が気化して泡を形成する。膜を溶融接着する時にエンドプレートに気泡が発生すると膜とエンドプレートとの溶着の完全性が損なわれ、ろ過に使用すると所謂粒子の漏洩が生じる原因となる。従って本フィルターカートリッジをポリエーテルスルホン素材でつくる時は、アニール処理は脱湿処理を兼ねて溶着シール前に実施することが好ましい。

上記アニール処理は次のような条件で行われる。即ち、アニール温度は、一般に140℃から210℃の間で行う。上記一般式(I)で表されるポリスルホンでは150℃から170℃の温度が好ましい。処理時間は、アニール温度によって異なるが、2時間以上が必要であり、4時間以上が好ましい。例えば、160℃でアニールするときは5時間以上行くと完璧であって特に好ましい。上記一般式(II)で表されるポリエーテルスルホンでは160℃から200℃の温度が好ましい。170℃から190℃の間が特に好ましい。処理時間は、アニール温度によって異なるが、2時間以上が必要であり、4時間以上が好ましい。例えば、180℃でアニールするときは5時間以上行くと完璧であって特に好ましい。エンドプレート以外のフィルターカートリッジの構成要素に関しても、それらに熱溶融成形部材が用いられているときは、アニール処理することが好ましいことは言うまでもない。

本発明において、「熱溶融成形部材」とは、フィルターカートリッジの構成要素である微孔性ろ過膜、膜サポート、コアー、外周カバー、及びエンドプレートの素材であるポリスルホン系ポリマーが、加熱溶融された後、成型型中に注入、あるいは、口金から押し出すことにより、所望の形状に成形され、冷却固化されたものをいう。

本発明のフィルターカートリッジの素材であるポリスルホン系ポリマーは耐薬品性に優れ、且つ親水性の素材である。従って、本発明のフ

フィルターカートリッジは、半導体集積回路用ウェハー洗浄工程で使用される各種酸、アルカリ、酸化剤などから構成される洗浄薬液に対する耐性が優れており、該洗浄薬液のろ過を好適に行うことができる。例えば、当該洗浄工程で使用される塩酸と過酸化水素の混合液、希弗酸、弗酸と弗化アンモニウムの混合液、弗酸と過酸化水素の混合液、或いはアンモニアと過酸化水素の混合液などのろ過を好適に行うことができる。中でも、高い粘度を有する弗酸と弗化アンモニウムの混合液のろ過を特に好適に行うことができる。また、本発明のフィルターカートリッジの微孔性ろ過膜は、親水性に富むポリスルホン系ポリマーを素材とするものであって、親水性に富むものであるから、アルコールによる予備濡らしとそれに続くアルコールの超純水洗浄、超純水の洗浄薬液置換を行う必要なく、洗浄薬液のろ過を開始することができ、且つ僅かの気泡の混入でエアロックを起こすようなことはなくろ過安定性に優れている。即ち、本発明によれば、予備濡らし等の余分な工程を排除し、不必要な廃液の発生を回避して、洗浄薬液のろ過を効率良く行うことができる。更には、本発明で用いるフィルターカートリッジは焼却廃棄処理に際して有毒ガスを発生することはない。即ち、本発明は、この使用フィルターカートリッジの焼却廃棄処理に際して有毒ガスが発生しない点、及び上記不必要な廃液を発生しない点などからして、環境にやさしいろ過方法であると言える。

このようにしてできたフィルターカートリッジは、親水性精密ろ過膜あるいは膜サポート用微孔性膜を製膜する過程で使用する溶剤、微孔形成添加剤やポリスルホン系ポリマー中の不純物が膜に残留したり付着したりしている。こうした不純物がろ液中に溶出すると、特に半導体製造工程で使用する薬液中に溶出すると、できてくる半導体の歩留まりを低下させたり、性能を低下させたりする。本発明者らは鋭意検討の結果安価で効率的且つ効果の高い有機物汚染の洗浄方法を見出した。以下詳

細にその方法を述べる。

組立ての終わったフィルターカートリッジをろ過器ハウジングに一本ずつセットし、超純水を通水ろ過しながら洗浄を行う。フィルターカートリッジの液排出口は上部方向を向いていると、洗浄水がフィルターカートリッジの上部も下部もどこをとってもほぼ同じ流量で透過するので好ましい。ここで洗浄を更に効率的にするために、通水初期は熱水超純水を用いる。10 インチフィルターカートリッジ一本当たりの通水流量は毎分 2 リットルから 10 リットルが好ましい。毎分 10 リットル以上の流量で通水しても洗浄効果は変わらず、熱水超純水のコストが高くつくだけで非効率である。熱水の温度は 50℃以上、好ましくは 70℃以上であり、水温が高ければ高いほど洗浄効果が高い。しかし 100℃を超えると沸騰の制御が難しく、好ましくない。85℃から 100℃の温度が最も効果的で且つ比較的扱いやすい。通常熱水通水を 15 分から 120 分間行い、冷水超純水に切り替えて流量毎分 2 リットルから 10 リットルで、3 分から 10 分の通水で終了する。処理時間や使用する超純水の温度はフィルターカートリッジの汚れの程度によって変わるの言うまでもない。超純水の温度が高い程洗浄効果が高く、洗浄時間は短くてよい。洗浄効果を測定して必要十分な条件を選ばねばならない。洗浄が終了したフィルターカートリッジはクリーンオープン中で乾燥し、クリーン包装される。乾燥は 100℃以下の温度で行う。乾燥温度が高いと、ろ過膜やカートリッジを構成する部材内部に僅かに残存する炭素成分が拡散して表面にでてきやすい。逆に乾燥温度が低すぎると乾燥に時間がかかって非効率だけでなく、カビが繁殖するチャンスができやすく、却って好ましくない。好ましい乾燥温度は 60℃から 85℃である。

超純水洗浄に先立って希酸洗浄を行うこともある。希酸洗浄は複数のフィルターカートリッジを網籠に入れ、籠ごと希酸で満たされた液中に浸漬し、振動を与えながら約 20 分以上最大約 10 時間まで処理する。振



動はフィルターカートリッジの完全性を損なわない程度であればどんな方法でもよいが、液を攪拌することによる方法、籠を上下あるいは水平方向に動かす方法、超音波振動を付与する方法、いったん籠を液面よりも上に上昇して液切りした後再び液に浸漬する方法などがある。強い超音波を10分以上付与するとフィルターの完全性が損なわれるので、超音波の強度は十分に検討をした上で決めなければならない。使用する酸で好ましいのは、塩酸、臭酸の如きハロゲン化水素類、酢酸、蓚酸の如き有機カルボン酸類、硝酸及び硫酸である。超純水洗浄やその後の乾燥でフィルターに残りにくいハロゲン化水素類が好ましく、その中でも一般的な塩酸が特に好ましく使用される。酸の濃度は0.1規定から5規定までの希薄な酸が好ましく使用される。酸濃度が希薄すぎると洗浄能力が劣り、濃すぎると後工程の超純水リンス洗浄の負担が不必要に大きくなって非効率である。特に0.5規定から2規定までの濃度の酸が好ましく使用される。液温は高い方が効果的であるが、一方装置の腐食がおこりやすく却って装置の腐食に伴う汚染がフィルターカートリッジに付着する危険もある。また高温ではハロゲン化水素ガスの発生も起こりやすく、環境管理も難しくなる。従って液温は20℃から40℃の範囲が好ましい。希酸洗浄液に直接接触する機器は非金属の耐酸性材料で構成されたものを使用する。フッ素系ポリマー、ポリスルホン系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー、ポリイミド系ポリマーあるいはポリカーボネートやポリフェニレンスルフィドの如き耐薬品性が高く且つ熱に強いプラスチック材料の使用が好ましい。フィルターカートリッジの汚染が甚だしい場合は、途中で希酸液を新鮮な液に入れ替えることが好ましい。

所定時間の酸洗浄が終了すると籠ごとフィルターを液面上に引き上げ、数分間放置することにより液切りを行う。引き続いて籠ごと超純水槽中にフィルターカートリッジを浸漬し、振動を付与する。付与する振

動は前工程と同じである。超純水の水温も前工程と同じが好ましい。5分から20分間超純水中に浸漬した後、フィルターを籠ごと引き上げ、槽中の超純水を新規の超純水に入れ替えて再びフィルターを超純水中に浸漬する。このような超純水浸漬を2回から4回繰り返す。リンスにより酸濃度が低下して装置腐食の心配がなくなるので、最後にフィルターを浸漬する超純水の温度は40℃以上80℃以下の高温にすることが好ましい。

このように製造したフィルターカートリッジはTOC溶出がほとんどないため、超純水をろ過してもTOC計の指示値の低下は速い。しかし製造段階でどんなにきれいに洗浄してあっても、ろ過器に装填するために包装の封を切って空気に触れると、僅かではあるが空気中に存在する炭化水素成分がフィルターに吸着する。従って毎分約8リットルの流量で超純水のろ過を開始した直後はフィルターやろ過器の表面に付着したTOC成分が溶出するため、TOC値は原水の超純水のTOC値よりもどうしても大きくなってしまう。超純水供給装置出口のTOC値とフィルター二次側のTOC値の差を $\Delta$ TOCと呼ぶと、 $\Delta$ TOC値はろ過開始直後に数十ppbから場合によっては200ppbを越える値を示す。しかし本発明の方法で製造したフィルターカートリッジでは急速にTOC値が低下し、通水開始から10分後には5ppb以下に低下する。

## 実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

### 作製例1（本発明のフィルターカートリッジ）

特開昭63-139930号公報の実施例1に記載されている方法でアモコ製ユーデルポリスルホンP-3500を使ってエタノールバブルポイント250kPaのポリスルホン膜を製膜し、これを微孔性ろ過膜と

した（膜 A と呼ぶ）。一方、特開昭 63-139930 号公報の実施例 3 に記載されている方法で同じユーデルポリスルホン P-3500 を使ってエタノールバブルポイント 50 kPa のポリスルホン膜を製膜した（膜 B と呼ぶ）。膜 B の一方の面に、溝幅約 0.15 mm、溝と溝との間隔 0.15 から 0.3 mm、深さ約 55  $\mu$ m の溝を、エンボスカレンダー処理により形成した（膜 C と呼ぶ）。この膜 C を膜サポートとして使用し、二枚の膜 C の間に膜 A を挟んで通常の方法でブリーツ加工した。膜 C が膜 A に接触するのは、一次側膜 C も二次側膜 C もいずれも溝を形成していない平らな面とした。折り目の間隔は 10.5 mm、膜幅は 240 mm で、約 120 山分で折った膜束を切断し、円筒状にして両端のひだを合わせてヒートシールした。同じポリスルホン樹脂を使って作ったポリスルホン製外周カバーに膜束とポリスルホン製コアを収容し、両端をそろえてブリーツ体を作った。外周カバーおよびコアの窓の寸法は、軸方向を 1.8 mm、円周方向を 22 mm とした。ポリスルホン製丸棒から削り出して作ったエンドプレートの表面に赤外線ヒーターを照射し、エンドプレートの表面を約 300  $^{\circ}$ C に熱して溶かし、これに十分に予熱したブリーツ体の端部を押しつけて接着シールした。ブリーツ体の反対側も同様にエンドプレートを溶着シールして、フィルターカートリッジを完成した。できたフィルターカートリッジを約 1 規定の塩酸中で約 4 時間上下にゆっくり振動しながら洗浄する。次いで超純水に 1 時間上下振動しながら浸漬し、次いで 50  $^{\circ}$ C の温超純水中に同様に振動させながら約 1 時間浸漬する。フィルターカートリッジをろ過器に装着し、90  $^{\circ}$ C から 100  $^{\circ}$ C に調節した超純水を毎分 5 リットルの流量で 60 分間通水し、次いで約 25  $^{\circ}$ C の超純水を毎分 5 リットルの流量で 10 分間通水した。このように洗浄したフィルターカートリッジをクリーンオープン中で 70  $^{\circ}$ C 14 時間乾燥した。引き続いて温度を 150  $^{\circ}$ C に上げて 2 時間アニールした。

作製例 2（本発明のフィルターカートリッジ）

厚さ 50  $\mu\text{m}$  のポリエーテルスルホンフィルム（住友ベークライト社製、スミライト FS-1300（商品名））に直径 0.6 mm の穴を、2 cm  $\times$  2 cm の面積に 3 個の割合で打ち抜いた。この穴あきフィルムに、バックロールに軟らかい樹脂ロールを用いて、溝幅約 0.2 mm、溝と溝との間隔も約 0.2 mm になるようにエンボスカレンダー処理を行った。この時、エンボスロールの表面温度は 125  $^{\circ}\text{C}$ 、押圧は 100 kN/m であった。このエンボスカレンダー処理した穴あきフィルムを膜サポートとして使用し、該フィルム 2 枚の間に、呼び孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のポリエーテルスルホン微孔性ろ過膜（メンブラーナ社製、マイクロ PES 1 FPH（商品名）、エタノールバブルポイント値 340 kPa）を挟んでブリーツ加工した。折り目の間隔は 10.5 mm、膜幅は 240 mm で、約 140 山分で折った膜束を切断し、円筒状にして両端のひだを合わせてヒートシールした。一方、射出成形で作ったポリエーテルスルホン製の外周カバー、コアー及びエンドプレートを予め 180  $^{\circ}\text{C}$  で 5 時間アニール処理し、デシケータ中に保存しておいた。この外周カバーに膜束とコアーを収容し、両端をそろえてブリーツ体を作った。射出成形ポリエーテルスルホン製エンドプレートの表面に赤外線ヒーターを照射し、エンドプレートの表面を約 350  $^{\circ}\text{C}$  に熱して溶かし、これに十分に予熱したブリーツ体の端部を押しつけて接着シールした。ブリーツ体の反対側も同様にエンドプレートを溶着シールして、フィルターカートリッジを完成した。このできたフィルターカートリッジを作製例 1 と同様に、洗浄処理、ついで乾燥した。

### 作製例 3（比較用フィルターカートリッジ）

作製例 2 において、射出成形で作ったポリエーテルスルホン製の外周カバー、コアー及びエンドプレートのいずれにもアニール処理を施さなかったこと以外は、作製例 2 と同様にしてフィルターカートリッジを完成した。

## 実施例 1

作製例 1 ～ 3 のフィルターカートリッジを 65℃ のイソプロパノール中に 8 時間浸漬し、その後フィルターカートリッジをろ過器にセットして毎分 20 リットルの流量で通水洗浄した。次いで、フィルターカートリッジはハウジングベースにとりつけたままで、ハウジングボールを取り外し、水中に沈めた。逆方向から 100 kPa の空気圧をフィルターカートリッジに付加し、気泡の出る様子を観察した。

その結果、作製例 1 及び 2 の本発明フィルターカートリッジは、ろ過膜表裏の空気絶対圧の差のために、ろ過膜孔中の水に空気が一旦溶解してろ過膜の反対面に拡散してくる空気流以外の空気の漏れは認められなかった。しかし、作製例 3 の比較用フィルターカートリッジは、拡散空気流のほかに、エンドプレートのろ過膜溶着部付近からも空気の漏れが観察された。また、作製例 3 の比較用フィルターカートリッジのエンドプレート溶着部付近をルーペで拡大して観察したところ、微小なクラックが多数認められた。

## 実施例 2

本発明作製例 2 で作ったフィルターカートリッジを第 2 図に示す循環ろ過試験装置のフィルターハウジング 13 中に装填し、50% 弗酸 28 ml 対、弗化アンモニウム 33 g 対、超純水 189 ml の割合の混合液を、液吸い込み口 17 から吸い込んでポンプ 12 を経て圧力計 15 の設けられたラインを経由してゆっくりフィルターハウジング 13 に供給しながら、フィルターハウジング 13 の一次側の空気を空気抜き口 14 を経由して抜いた。空気抜き口 14 を閉じた後、混合液を毎時 0.5 m<sup>3</sup> の流量でフィルターハウジング 13 に送液してろ過した。混合液は 35 kPa の初期ろ過差圧で順調にろ過できた。約 30 分間ろ過を続けていると、混合液が液戻り口 16 から供給タンク 11 に戻って落下する時に気泡を発生し、この気泡がフィルターハウジング 13 に運ばれてフィルターカートリッ

ジの一次側に溜るため、液面が低下してろ過差圧が100kPaまで上昇した。しかし、フィルターハウジング13の空気抜き口14を開けて溜った空気を逃がしてやったところ、ろ過差圧は初期の35kPaに復帰した。

#### 産業上の利用可能性

本発明の精密ろ過フィルターカートリッジは、優れたろ過安定性を有し、焼却廃棄処理に際して有毒ガスを発生しないことは勿論のこと、半導体製造工程などでイソプロパノール等の高温ろ過に使用しても、構成要素にクラックが発生するようなことはなく、その完全性が好適に維持され、優れた耐薬品性を有している。

## 請 求 の 範 囲

1. 微孔性ろ過膜、膜サポート、コアー、外周カバー及びエンドプレートにより構成されており、上記構成要素の全てがポリスルホン系ポリマーでできている精密ろ過フィルターカートリッジにおいて、上記構成要素中の熱溶融成形部材がアニール処理されていることを特徴とする精密ろ過フィルターカートリッジ。
2. アニール処理されている熱溶融成形部材がエンドプレートであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の精密ろ過フィルターカートリッジ。
3. 構成要素の微孔性ろ過膜、膜サポート、コアー、外周カバー及びエンドプレートの全てがポリエーテルスルホンでできていることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の精密ろ過フィルターカートリッジ。
4. 前記外周カバー及びコアーの窓の軸方向寸法が1mm以上かつ3mm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の精密ろ過フィルターカートリッジ。
5. 1次側及び／又は2次側膜サポートが微細な凹部及び／又は凸部を多数形成した微孔性膜であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の精密ろ過フィルターカートリッジ。
6. 微孔性ろ過膜の水バブルポイントが0.3MPa以上で且つ膜サポートの水バブルポイントが0.15MPa以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の精密ろ過フィルターカートリッジ。
7. 微孔性ろ過膜、膜サポート、コアー、外周カバー及びエンドプレートにより構成されており、上記構成要素の全てがポリスルホン系ポリマーでできている精密ろ過フィルターカートリッジの製造に際して、上記構成要素中の熱溶融成形部材をアニール処理することを特徴とする精密ろ過フィルターカートリッジ。

密ろ過フィルターカートリッジの製造方法。

８．アニール処理する熱溶融成形部材がエンドプレートであることを特徴とする請求の範囲第７項記載の精密ろ過フィルターカートリッジの製造方法。

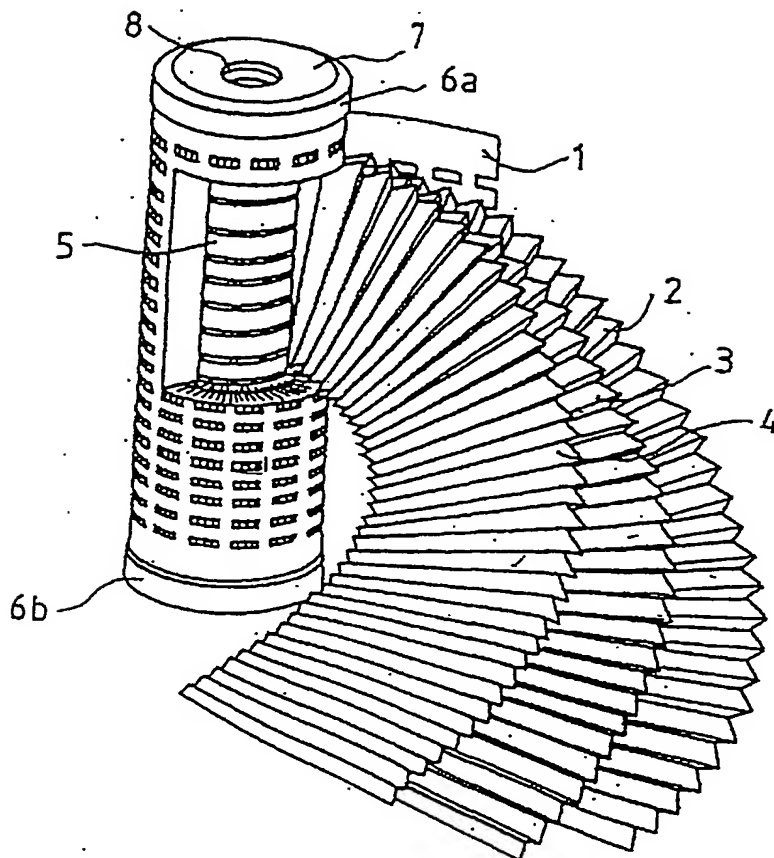
９．構成要素の微孔性ろ過膜、膜サポート、コアー、外周カバー及びエンドプレートの全てがポリエーテルスルホンでできていることを特徴とする請求の範囲第７項又は第８項記載の精密ろ過フィルターカートリッジの製造方法。

１０．前記カートリッジに組立て後 50℃以上 100℃以下の熱超純水で通水洗浄した後クリーンオープンで乾燥することを特徴とする請求の範囲第７項～第９項のいずれかに記載の精密ろ過フィルターカートリッジの製造方法。

１１．請求の範囲第１項～第６項のいずれかに記載の精密ろ過フィルターカートリッジを用い、アルコールで予備濡らし処理すること無しに薬液ろ過を開始することを特徴とする半導体集積回路用ウエハー洗浄液のろ過方法。

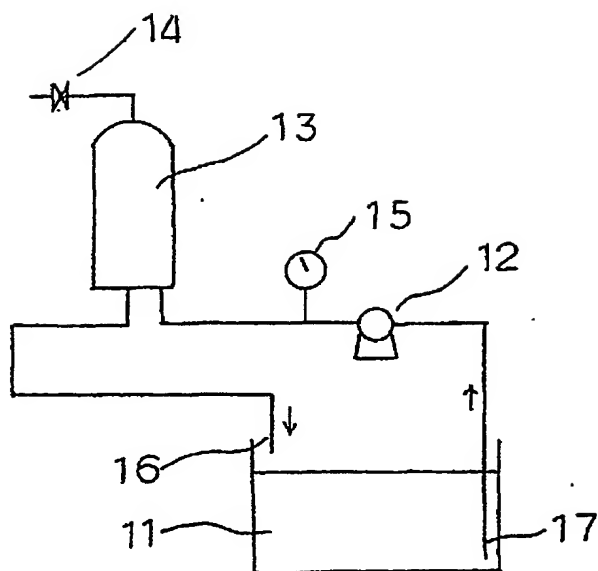


第1図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

第2図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05030

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B01D61/18, B01D63/08, B01D63/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B01D61/00-71/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 01-127003 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 May, 1989 (19.05.89), page 3, upper left column, line 10 to page 4, lower left column, line 9 (Family: none)	1-11
A	JP 11-047561 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 February, 1999 (23.02.99), Claims; Par. Nos. [0016], [0018], [0022] (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing  
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means

"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 August, 2001 (27.08.01)

Date of mailing of the international search report  
04 September, 2001 (04.09.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01D61/18, B01D63/08, B01D63/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B01D61/00-71/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P. 01-127003 A (富士写真フイルム株式会社) 19. 5月. 1989 (19. 05. 89) 第3頁左上欄第10行~第4頁左下欄第9行 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 11-047561 A (富士写真フイルム株式会社) 23. 2月. 1999 (23. 02. 99) 特許請求の範囲、[0016]、[0018]、[0022] (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 08. 01

国際調査報告の発送日

04.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 敬子



4D 3030

電話番号 03-3581-1101 内線 3419

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**